第 40 卷 第 4 期
2023 年 8 月
应 用 力 学 学 报
Chinese Journal of Applied Mechanics
Vol. 40 No. 4
Aug. 2023

文章编号:1000-4939(2023)04-0788-09

复掺纳米材料对混凝土力学性能的影响研究

黄灵芝[1],赵鹏龙[1],司政[1],柯梅尉[2],杜晓奇[1]

(1. 西安理工大学水利水电学院,710048 西安;2. 陕西渭河生态集团,710068 西安)

摘 要:纳米材料可有效改善水泥基的力学性能和耐久性,为探索纳米 SiO_2、Fe_2O_3 对混凝土材料的增强机理,研制力学性能更优的混凝土,制备了 0% ~2.0% 掺量范围内单掺纳米 SiO_2、纳米 Fe_2O_3、复掺纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 的混凝土试件,对养护龄期为 7 d 及 28 d 的混凝土力学性能开展试验研究,结果表明:纳米材料总掺量为 1.5% 且纳米 SiO_2 掺量为 1.0%、纳米 Fe_2O_3 掺量为 0.5% 时改性混凝土的力学性能达到最优,该复掺比例改性混凝土比普通混凝土及同掺量的单掺改性混凝土具有更优异的力学性能。采用冷场发射扫描电镜对纳米改性混凝土内部微观形貌进行观察,并借助能量分散谱仪分析纳米改性混凝土的化学成分,结果表明掺入的纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 会发生晶核作用并与 $Ca(OH)_2$ 晶粒发生化学反应,在混凝土内部分别生成珊瑚状、球状水化产物 C-S-H 凝胶及 C-F-H 凝胶,晶核的高活性吸附凝胶在其表面聚集,减少 $Ca(OH)_2$ 晶粒的数量,并互补填充形成密实的水化产物,使混凝土结构更加紧实致密。研究成果可为高性能混凝土的研发提供参考。

关键词:纳米改性混凝土;复掺比例;力学性能;水化产物;晶核作用

中图分类号:TU502 **文献标志码**:A **DOI**:10.11776/j.issn.1000-4939.2023.04.007

The influence of mixed nano admixtures on the mechanical properties of concrete

HUANG Lingzhi[1],ZHAO Penglong[1],SI Zheng[1],KE Meiwei[2],DU Xiaoqi[1]

(1. School of Water Conservancy and Hydropower, Xi'an University of Technology, 710048 Xi'an, China;
2. Shaanxi Weihe Ecological Group, 710068 Xi'an, China)

Abstract: Nano-materials can effectively improve the mechanical properties and durability of cement-based materials. In order to explore the strengthening mechanisms of nano-SiO_2 and nano-Fe_2O_3 on concrete materials, concrete specimens are mixed with nano-SiO_2 only, nano-Fe_2O_3 only, and both nano-SiO_2 and nano-Fe_2O_3 in the range of 0%-2.0%, respectively, to carry out an experimental research on the mechanical properties of concrete with curing ages of 7 d and 28 d. The results shows that the mechanical properties of modified concrete reach the best when the total content of nano-materials is 1.5%, in which the content of nano-SiO_2 is 1.0% and nano-Fe_2O_3 is 0.5%, and that modified concrete with this compound ratio has better mechanical properties than ordinary concrete and single-mixed modified concrete with the

收稿日期:2021-10-17 **修回日期**:2022-09-20
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 51879217);联合基金项目-企业-引汉济渭联合基金资助项目(No. 2021JLM-46)
通信作者:司政,教授。E-mail:sz123hlz@163.com
引用格式:黄灵芝,赵鹏龙,司政,等. 复掺纳米材料对混凝土力学性能的影响研究[J]. 应用力学学报,2023,40(4):788-796.
HUANG Lingzhi, ZHAO Penglong, SI Zheng, et al. The influence of mixed nano admixtures on the mechanical properties of concrete[J]. Chinese journal of applied mechanics, 2023, 40(4):788-796.

same content. Cold field emission scanning electron microscope is used to observe the internal micro morphology of the nano-modified concrete, and the chemical composition of the nano-modified concrete is analyzed with the help of energy dispersive spectrometer. It can be found that the mixed nano-SiO_2 and nano-Fe_2O_3 will have crystal nucleation and chemically react with $Ca(OH)_2$ crystal grains to form coral-like and spherical hydration products C-S-H gel and C-F-H gel in the concrete. The highly active crystal nucleus can adsorb gel gathering on the surface, which will reduce the number of $Ca(OH)_2$ particles and complementarily fill the gap to form dense hydration products, making the concrete structure more compact and dense. These results can provide reference for the research and development of high performance concrete.

Key words: nano-modified concrete; mixed ratio of nano admixture; mechanical property; hydration product; crystal nucleation reaction

为了提高混凝土的力学性能，满足实际工程应用的需要，国内外许多学者开展了相应的研究，传统的研究方法包括改良混凝土制备及养护工艺、在混凝土拌合料中掺入各类化学物质或矿物纤维、改进骨料性能等。通过试验验证，发现使用上述方法改良制备的混凝土大多具有良好的力学、耐久性能[1-4]。

近年来，纳米材料在混凝土中的应用逐渐引起了人们的注意，许多学者发现在混凝土中掺入一定量的纳米材料，即便掺量很小也可以极大提升混凝土的静、动态力学性能。文献[5-7]研究发现当纳米材料掺量较大时对混凝土流动性有不利影响，但掺量较低时对混凝土流动性及可加工性能影响较小，此时认为对混凝土力学性能的提升作用主要在于纳米材料自身的特性。文献[8-10]制备纳米 SiO_2 增强骨料裹浆混凝土，证明掺入纳米 SiO_2 后混凝土界面过渡区微观结构改善，骨料裹浆能力大幅提升，混凝土力学及抗冻性能提升明显。文献[11]制备了掺入纳米 $CaCO_3$ 及纳米 SiO_2 的超高性能混凝土并研究其力学性能，发现其抗折强度及韧性都有较大幅度的提升。文献[12]分别使用粉状及液态纳米 Fe_2O_3 对混凝土进行改性，对改性混凝土的抗压强度、碳酸侵蚀及碱骨料反应进行了研究，发现纳米 Fe_2O_3 可显著提升改性混凝土的力学性能及耐久性。文献[13-14]研究发现纳米 Fe_2O_3 具有较高的活性，可以吸附水化产物在表面富集，同时可以与 $Ca(OH)_2$ 发生水化反应生成球状水化铁酸钙(C-F-H)凝胶，和原有的水化产物结晶网络交叉填充，改善了水泥浆体的微观结构，提升了混凝土的静、动态力学性能。

然而可以看到上述研究多数只是针对掺加单一类型的纳米材料，而对复掺两种及两种以上的纳米材料的混凝土的力学性能的研究较少。纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 作为比较常用的纳米材料，其最优单掺量及相应的对混凝土力学性能的提升上限已经较为明确，且针对两者单掺时对混凝土力学性能提升机理的研究已经比较成熟，笔者注意到两种纳米材料掺入时的水化产物形态不同，共同作用或可互补，进一步提升混凝土的力学性能，因此开展试验加以验证。

本研究将在混凝土中复掺纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3，借助以一定比例单掺上述纳米材料的改性混凝土进行辅助分析，通过抗折、抗压试验验证单掺及复掺两种纳米材料对混凝土的力学性能的提升效果。同时使用冷场发射扫描电镜进行微观外貌观察，结合能量分散谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)对其化学成分进行分析，明晰改性混凝土宏观力学性能提升的微观机理，为高性能混凝土的研发及具有复合性能的混凝土的研制提供新的思路。

1　试验原材料及方案

1.1　试验原材料

本试验采用盾石牌 P·O42.5 水泥，表 1 为试验所用批次水泥的主要技术指标。细骨料为颗粒级配良好的渭河中砂，粗骨料为直径在 5 ~ 20 mm 的级配连续的卵石。为防止纳米材料团聚，影响试验效果减水剂选为减水率 26%、固含量 18% 的 HJSX-A 型聚羧酸高效减水剂[15]。纳米材料粒径在 1 ~ 100 nm 之间，粒径过小制备难度提升，粒径过大会干扰纳米材料本身性能对混凝土力学性能影响的判断，因此需要确定一个合理的粒径。为提高纳米改性混凝土的力学性能，一般将纳米材料粒径定为 15 ~ 40 nm[16]，本研究将两种纳米材料粒径均定为 20 nm。纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 的比表面积较大，表面活性高，具有亲水亲油性，为避免纳米材料受潮团聚，在使用前应当将其密封置于阴凉、干燥的环境中，其性能指标见表 2。拌合水为自来水。

表1 水泥的性能指标

Tab.1 Performance indexes of cement

密度/(g·cm^{-3})	安定性	烧失量/%	标准稠度用水/%	凝结时间/min		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
				初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
3.14	合格	2.91	24.9	165	277	5.79	8.91	25.80	42.92

表2 纳米材料的性能指标

Tab.2 Performance indexes of nanomaterials

纳米材料	形态	平均粒径	纯度/%	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	体积密度/(g·cm^{-3})	密度/(g·cm^{-3})	晶型/晶相
纳米 SiO_2	白色粉末	20 nm	99.9	240	0.06	2.51	球形
纳米 Fe_2O_3	红棕色粉末	20 nm	99.9	90	0.36	5.19	α 相

1.2 试验方案

1.2.1 配合比设计

纳米材料对混凝土的力学性能的提升有一个最佳掺量范围,在最佳掺量范围内时对混凝土的力学性能提升效果最佳,超出最佳掺量范围对混凝土力学性能的提升效果会减弱,因此试验时需要确定掺量范围。由于试验条件及原材料性能方面的差异,各学者及实验室得出的最佳掺量范围虽不一致,但大多认可最佳掺量范围大多在 0 ~2%[17-18],本试验以此掺量范围作为试验掺量。

试验共分为 4 组,包括基准对照组、单掺纳米 SiO_2组、单掺纳米 Fe_2O_3组、复掺纳米 SiO_2和纳米 Fe_2O_3组。基准对照组的水灰比为0.42,其配合比见表3 中1 号试件。单掺纳米 SiO_2组、单掺纳米 Fe_2O_3组均设置4 个掺量,以纳米材料占混凝土水泥质量的0.5%为梯度,从0.5%开始依次递增至纳米材料掺量占水泥质量的 2% 止。复掺纳米 SiO_2和纳米 Fe_2O_3组以纳米材料不同总掺量分为3 种情况,分别为纳米材料掺量占混凝土水泥质量 1.0%、1.5%、2.0%,纳米材料总掺量为 1.0% 时,纳米 SiO_2与纳米 Fe_2O_3掺量比为1∶1,纳米材料总掺量为1.5%时,二者掺量比为 1∶2和 2∶1,纳米材料总掺量为 2.0%时,二者掺量比为 1∶3、1∶1及 3∶1。总的配合比共分为15 组,试件总数为180 个。

在以纳米材料总掺量为变量进行分析时,将单掺纳米 SiO_2及单掺纳米 Fe_2O_3组也加入分析。

纳米改性混凝土抗压强度试验采用标准试件,即规格为 150 mm ×150 mm ×150 mm 的立方体试件,抗折强度试验采用规格为 100 mm ×100 mm ×400 mm 的长方体试件。单位立方米的纳米改性混凝土配合比见表3。

表3 纳米改性混凝土配合比

Tab.3 Mixture ratio of nano-modified concrete

试件序号	试件编号	水灰比	减水剂/%	水/kg	水泥/kg	细骨料/kg	粗骨料/kg	纳米 SiO_2掺量/kg	纳米 Fe_2O_3掺量/kg
1	NS0-NF0	0.42	0.5	158	378.6	681	1 160	0	0
2	NS0.5-NF0	0.42	0.5	158	376.71	681	1 160	1.89	0
3	NS1.0-NF0	0.42	0.5	158	374.81	681	1 160	3.79	0
4	NS1.5-NF0	0.42	0.5	158	372.92	681	1 160	5.68	0
5	NS2.0-NF0	0.42	0.5	158	371.03	681	1 160	7.57	0
6	NS0-NF0.5	0.42	0.5	158	376.71	681	1 160	0	1.89
7	NS0-NF1.0	0.42	0.5	158	374.81	681	1 160	0	3.79
8	NS0-NF1.5	0.42	0.5	158	372.92	681	1 160	0	5.68
9	NS0-NF2.0	0.42	0.5	158	371.03	681	1 160	0	7.57
10	NS0.5-NF0.5	0.42	0.5	158	374.81	681	1 160	1.89	1.89
11	NS1.0-NF0.5	0.42	0.5	158	372.92	681	1160	3.79	1.89
12	NS0.5-NF1.0	0.42	0.5	158	372.92	681	1 160	1.89	3.79
13	NS1.0-NF1.0	0.42	0.5	158	371.03	681	1160	3.79	3.79
14	NS1.5-NF0.5	0.42	0.5	158	371.03	681	1 160	5.68	1.89
15	NS0.5-NF1.5	0.42	0.5	158	371.03	681	1 160	1.89	5.68

注:表中每一个配合比对应一个试件编号;NS 代表纳米 SiO_2;NF 代表纳米 Fe_2O_3材;两个数字代表两种纳米材料的掺量,如编号 NS0.5-NF1.0 表示纳米 SiO_2掺量为0.5%,纳米 Fe_2O_3掺量为1.0%的纳米改性混凝土。

1.2.2　纳米改性混凝土制备与养护

纳米 SiO_2、纳米 Fe_2O_3 材料比表面积较大，为避免在搅拌过程中纳米材料发生团聚现象，在混凝土中形成薄弱区，降低混凝土的力学性能，对改性混凝土力学性能试验造成干扰，应当使纳米粒子充分分散到混凝土基体中。本试验将纳米材料以减水剂改性添加物的形态加入水泥基材料中[19]。查找相关文献发现，这种制备工艺可以使纳米 SiO_2 更加均匀、充分地与拌合物混合，更好地发挥纳米材料自身的力学性能优势，在实际应用中也具有较高的可操作性。

1.2.3　力学性能试验

本研究的力学性能试验采用《水工混凝土试验规程》(SL352－2006)标准中规定的抗压试验及抗折试验的方法和步骤，试验采用微机控制电液伺服万能试验机。

1.2.4　微观机理分析

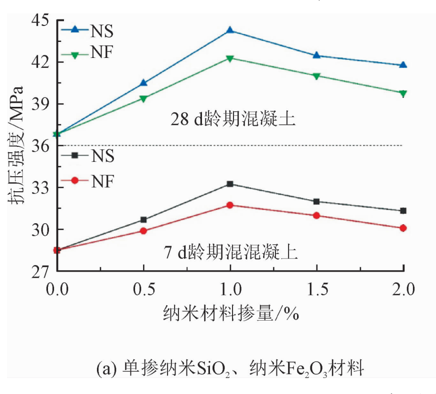
采用日本 JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜进行微观结构试验。与高性能 X 射线能谱仪(Oxford INCA)和数码成像系统配合使用，可以直观观察记录混凝土内部微观结构、水化产物形态、空隙数量及大小同时显示确定混凝土微观区的化学成分组成。

先进行混凝土抗压及抗折试验，初步获取各组中力学性能最好的具有代表性的组别：普通混凝土，纳米 SiO_2 掺量为 1.0%，纳米 Fe_2O_3 掺量为 1.0%，纳米材料总掺量为 1.5% 其中纳米 SiO_2 掺量为 1.0%、纳米 Fe_2O_3 掺量 0.5% 的改性混凝土试样进行冷场电镜扫描并分析混凝土内部化学成分组成。

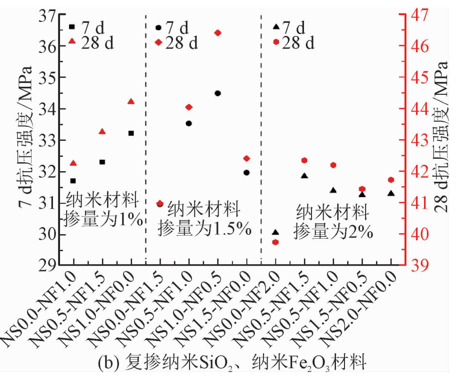
2　试验结果与分析

2.1　改性混凝土抗压性能

图 1(a)为分别单掺纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 材料的混凝土试件在 7 d 及 28 d 龄期下的抗压强度随纳米材料掺量变化的折线图；图 1(b)为分别以不同比例复掺纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 材料的 7 d 及 28 d 龄期下混凝土试件的抗压强度散点图。



(a) 单掺纳米SiO_2、纳米Fe_2O_3材料



(b) 复掺纳米SiO_2、纳米Fe_2O_3材料

图 1　各改性混凝土抗压强度

Fig. 1　Compressive strength of each modified concrete

由图 1(a)可以看出：单掺纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土的抗压强度随着纳米材料掺量增大均呈现先上升后下降的趋势，抗压强度的最大值均出现在两种纳米材料掺量为 1.0% 时；掺量相同时，单掺纳米 SiO_2 的改性混凝土抗压强度高于单掺纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土；单掺 1.0% 的纳米 SiO_2 的改性混凝土 7 d 龄期抗压强度值为 32.75 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 15.07%，28 d 龄期的该比例改性混凝土抗压强度值为 44.12 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 20.02%。

从图 1(b)可以看出：当纳米材料总掺量为 1.0% 时，单掺 1.0% 的纳米 SiO_2 的改性混凝土抗压强度最大；当纳米材料总掺量为 1.5% 时，复掺 1.0% 的纳米 SiO_2 及 0.5% 的纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土抗压强度最大，7 d 龄期时抗压强度值为 34.47 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 21.10%，28 d龄期的该比例改性混凝土抗压强度值为 46.39 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 26.21%；当纳米材料总掺量为 2.0% 时，复掺 0.5% 的纳米 SiO_2 及 1.5% 的纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土抗压强度最大，7 d 龄期时抗压强度值为 31.83 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 11.84%，28 d 龄期的该比例改性混凝土抗压强度值为 42.34 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 15.17%。

对比纳米材料不同组合不同掺量下的改性混凝土的 7 d 及 28 d 抗压强度，复掺 1.0% 的纳米 SiO_2 及

0.5% 的纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土强度最大，对混凝土抗压性能的提升效果最佳。同时 7 d 龄期改性混凝土力学性能均有较大幅度提升，说明纳米材料的掺入提升了混凝土的早期强度，对提升混凝土早强有利。

2.2　改性混凝土抗折性能

图 2(a)为分别单掺纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 材料的混凝土试件在 7 d 及 28 d 龄期下的抗折强度随纳米材料掺量变化的折线图；图 2(b)为分别以不同比例复掺纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 材料的混凝土试件在 7 d 及 28 d 龄期下的抗折强度散点图。

从图 2(a)可以看出：单掺纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土抗折强度随着纳米材料掺量增大均呈现先上升后下降的趋势，抗折强度的最大值均出现在两种纳米材料掺量为 1.0% 时；掺量相同时单掺纳米 SiO_2 的改性混凝土抗折强度高于单掺纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土，单掺 1.0% 的纳米 SiO_2 的改性混凝土 7 d 龄期抗折强度值为 4.71 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 14.60%，28 d 龄期的该比例改性混凝土抗折强度值为 6.25 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 17.04%。

从图 2(b)可以看出：当纳米材料总掺量为 1.0% 时，单掺 1.0% 的纳米 SiO_2 的改性混凝土抗折强度最大；当纳米材料总掺量为 1.5% 时，复掺 1.0% 的纳米 SiO_2 及 0.5% 的纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土抗折强度最大，7 d 龄期时抗折强度值为 4.87 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 18.49%，28 d 龄期的该比例改性混凝土抗折强度值为 6.39 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 19.66%；当纳米材料总掺量为 2.0% 时，复掺 0.5% 的纳米 SiO_2 及 1.5% 的纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土抗折强度最大，7 d 龄期时抗折强度值为 4.52 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 9.98%，28 d 龄期的该比例改性混凝土抗折强度值为 5.83 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 9.18%。

对比两种纳米材料不同组合不同掺量下的改性混凝土的 7 d 及 28 d 抗折强度，复掺 1.0% 的纳米 SiO_2 及 0.5% 的纳米 Fe_2O_3 材料的改性混凝土抗折强度最大，对混凝土抗折性能的提升效果最佳。

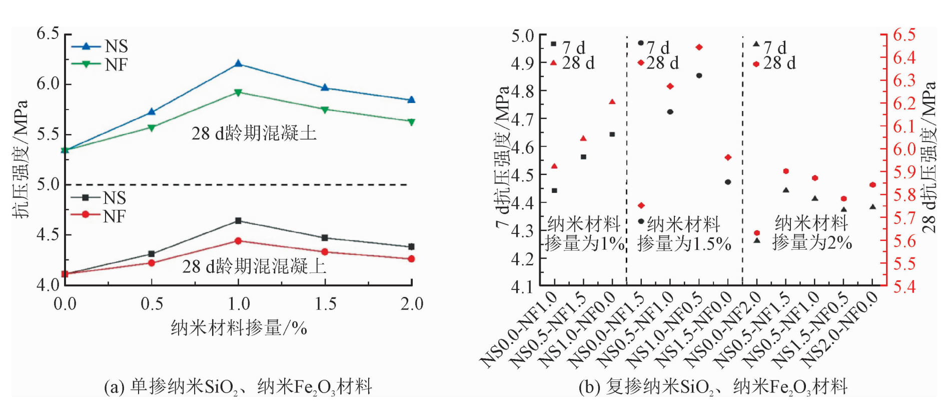


图 2　各改性混凝土抗折强度

Fig. 2　Flexural strength of each modified concrete

2.3　改性混凝土微观形貌分析

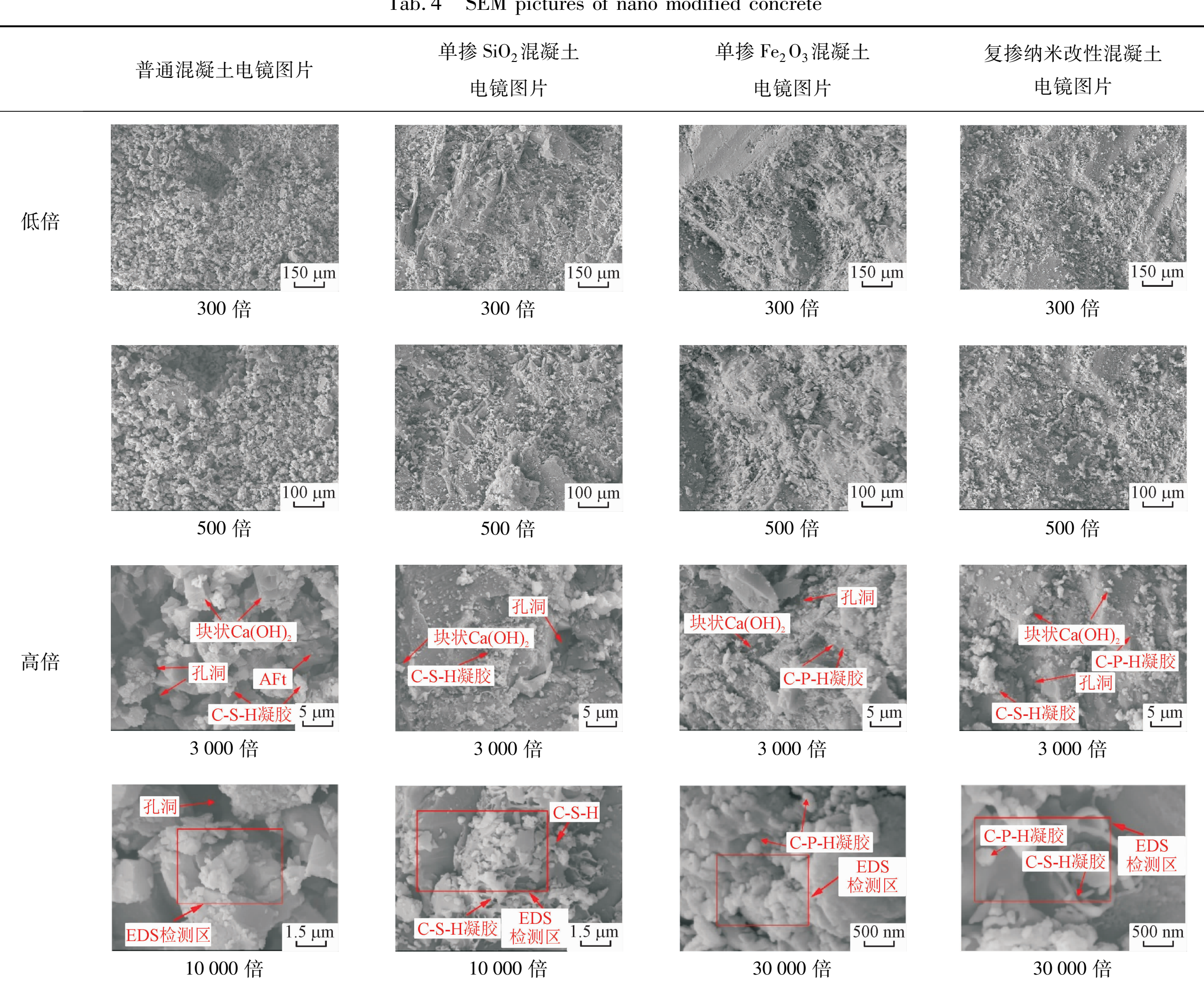
表 4 为普通混凝土和掺入不同纳米材料的改性混凝土的电镜扫描图片。由普通混凝土的低倍 SEM 图片可以看出，普通混凝土内部存在大量的孔隙，这些孔洞排列密集且不规则，致使混凝土内部结构粗糙蓬松。由单掺纳米 SiO_2 改性混凝土、单掺纳米 Fe_2O_3 改性混凝土及复掺纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 改性混凝土的低倍 SEM 图像可以看出，由于纳米材料的掺入，改性混凝土内部孔隙减少或者孔隙直径减小到对混凝土性能影响更小的程度，致使改性混凝土更加致密。对比 3 种改性混凝土的低倍 SEM 图片，可以看出复掺纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 改性混凝土更加致密，相比普通混凝土及另外两种单掺纳米材料的改性混凝土表面凹凸起伏更少，所以其力学性能最优。

由普通混凝土的高倍 SEM 图片可以看出，普通混凝土内部存在大量絮凝状的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶，同时存在较多的块状 $Ca(OH)_2$ 及针棒状的钙矾石，层块状 $Ca(OH)_2$ 晶粒排列松散，强度不足，体积较大，从而在混凝土内部造成了较多的孔洞，对混凝土力学性能的发展不利；由单掺纳米 SiO_2 改性混凝土的高倍 SEM 图像可以看出，混凝土内部形成了

珊瑚状的水化产物，使得混凝土内部的孔隙相比普通混凝土大量减少，从而直接优化了混凝土内部结构。原因在于：纳米 SiO_2 粒径虽然很小，但是有较大的表面效应及尺寸效应，具有较多的不饱和键，可以通过和其他原子结合而进入稳定状态[20-25]。纳米 SiO_2 以其自身为结晶核，加速水化反应的进行，从而生成更加致密的水化产物，减少了对混凝土不利的层块状 $Ca(OH)_2$ 晶粒的数量。纳米 SiO_2 材料可以和 $Ca(OH)_2$ 发生反应生成 C-S-H 凝胶，消耗 $Ca(OH)_2$ 晶粒，也可以达到减少该晶粒数量的效果，因此单掺纳米 SiO_2 的改性混凝土力学性能优于普通混凝土；由单掺纳米 Fe_2O_3 的改性混凝土的高倍 SEM 电镜图片可以看出，混凝土内部生成了大量堆积密实的球状水化产物-水化铁酸钙（C-F-H），其粒径极小，致使混凝土内部空隙减少，优化了混凝土结构，原因在于掺入的纳米 Fe_2O_3 的尺寸效应导致的高表面活性会促进水泥水化产物在其上的沉积；纳米 Fe_2O_3 也可以和层块状 $Ca(OH)_2$ 晶粒发生水化反应生成球状 C-F-H 凝胶，填补混凝土结构内部的空隙；同时纳米 Fe_2O_3 发挥晶核的作用，吸附附近的水化产物形成了致密的网络结构，从而填充了混凝土内部的空隙，提升了混凝土的力学性能；由复掺纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 改性混凝土的高倍 SEM 图像可以看出，混凝土内部有大量的珊瑚状水化产物和球状水化产物富集，珊瑚状水化产物 C-S-H 凝胶虽然强度较高、稳定性好，但在空间上也会有许多空隙，而球状水化产物 C-F-H 凝胶及纳米 Fe_2O_3 粒径较小，可以较好地填补这部分空隙，同时由于水化放热，两种水化反应可以相互促进，消耗更多的层块状 $Ca(OH)_2$ 晶粒，生成更多的 C-S-H 凝胶及 C-F-H 凝胶，进一步弥补了混凝土内部的空隙，提升了混凝土的力学性能。

表 4　纳米改性混凝土电镜扫描图片

Tab. 4　SEM pictures of nano modified concrete



2.4 改性混凝土化学成分分析

图 3 为各改性混凝土的 EDS 谱图。表 5 为各改性混凝土的 EDS 分析结果。

如表 5 所示,普通混凝土中 Ca/Si = 2.37,(Al + Fe)/Ca = 0.11,此时 C-S-H 凝胶是主要水化产物,其他水化产物相对较少,具有经典的普通混凝土的化学成分构成。

纳米 SiO_2 改性混凝土中 Ca/Si = 1.85,相比普通混凝土钙硅比下降了 0.52,结合纳米 SiO_2 改性混凝土的 SEM 图像可以看出 $Ca(OH)_2$ 晶粒相比普通混凝土大大减少,说明更多的 $Ca(OH)_2$ 与纳米 SiO_2 发生了反应,生成了其他的水化产物,减少了混凝土内部的孔隙,提升了混凝土的力学性能。当纳米 SiO_2 过量时,过多的纳米 SiO_2 无法与 $Ca(OH)_2$ 发生反应,其自身的过大的比表面积却会吸附较多的自由水,从而减缓水泥水化反应的进行。同时纳米 SiO_2 自身容易发生团聚,在混凝土内部产生薄弱区,降低混凝土的密实度及混凝土的力学性能。

纳米 Fe_2O_3 改性混凝土中的密实堆积的球状水化产物主要由 Ca 和 O 组成,其中 Ca 元素为 22.97%,O 元素为 57.23%,Fe 元素为 0.38%,分析认为纳米 Fe_2O_3 与块状 $Ca(OH)_2$ 晶粒反应生成了 C-F-H凝胶,同时纳米 Fe_2O_3 表面富集了 C-S-H 凝胶等水化产物,减少了混凝土内部的孔隙,增强了混凝土的力学性能。由于纳米 Fe_2O_3 自身的比表面积小于纳米 SiO_2 且其活性低于纳米 SiO_2,所以相同的纳米材料掺量下,纳米 Fe_2O_3 对混凝土力学性能的提升效果低于纳米 SiO_2 材料。

复掺纳米材料改性混凝土中 Ca/Si = 3.33,此时 C-S-H 凝胶及 C-F-H 凝胶是主要水化产物,其他水化产物较少;纳米 Fe_2O_3 与纳米 SiO_2 表面活性及对 $Ca(OH)_2$ 晶粒的消耗能力不同,但两种纳米材料与 $Ca(OH)_2$ 晶粒的水化反应放出大量水化热,可以相互促进,提高混凝土中纳米 SiO_2 的饱和上限,消耗更多的 $Ca(OH)_2$ 晶粒,使得混凝土内部更加致密,提升了混凝土的力学性能,所以在纳米材料掺量一致的情况下,复掺纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 的改性混凝土比单掺纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 的改性混凝土力学性能优异。

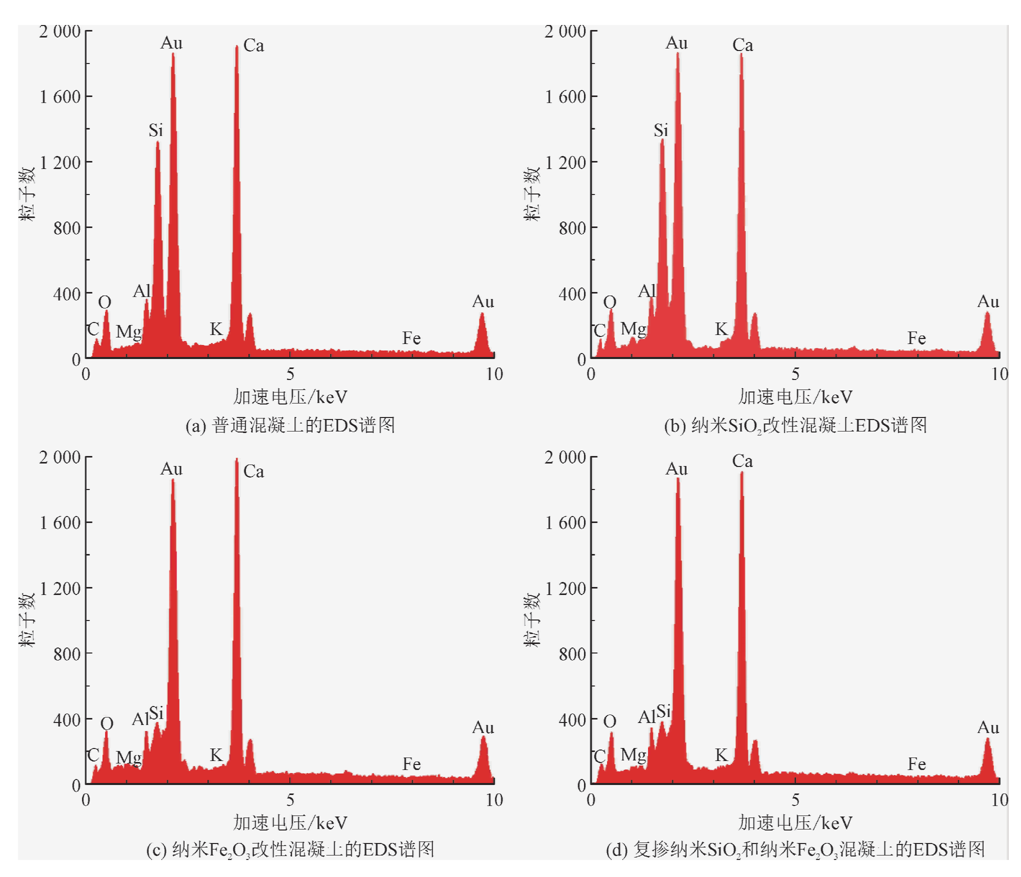


图 3 各改性混凝土 EDS 谱图

Fig. 3 EDS spectrum of each modified concrete

表 5　各改性混凝土的 EDS 分析结果

Tab. 5　EDS analysis results of ordinary concrete

组别	原子百分比/%							
	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
普通混凝土	18.52	49.26	0.22	1.93	8.90	0.49	20.37	0.31
单掺纳米 SiO_2	16.48	50.93	0.20	1.85	10.44	0.51	19.32	0.27
单掺纳米 Fe_2O_3	15.76	57.23	0.24	1.13	1.86	0.43	22.97	0.38
复掺纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3	16.85	55.01	0.21	1.34	5.94	0.51	19.78	0.36

3　结　论

本研究在混凝土中复掺纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3，与单掺上述纳米材料的改性混凝土进行对比分析，通过力学性能试验验证单掺及复掺两种纳米材料对混凝土的力学性能的提升效果。同时使用冷场发射扫描电镜对改性混凝土内部进行微观形貌观察，结合能量分散谱仪对其化学成分进行分析，结论如下。

1）纳米材料总掺量为 1.5% 且纳米 SiO_2 掺量为 1.0%、纳米 Fe_2O_3 掺量为 0.5% 时改性混凝土的力学性能达到最优，7 d 龄期时抗压强度值为 34.47 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 21.10%，抗折强度值为 4.85 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 18.02%；28 d 龄期时抗压强度值为 46.39 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 26.21%，抗折强度值为 6.44 MPa，比同龄期的普通混凝土提升了 20.58%。

2）通过 SEM 图片，结合能量分散谱仪对纳米改性混凝土的进行分析，纳米 SiO_2 及纳米 Fe_2O_3 均可发挥晶核作用及填充作用，尺寸效应导致的高表面活性会吸附水化产物在其表面沉积；两种纳米材料均可以与 $Ca(OH)_2$ 晶粒发生水化反应，分别生成珊瑚状的 C-S-H 凝胶和球状的 C-F-H 凝胶，两种水化反应可以相互促进，提高纳米材料对混凝土力学性能发挥正作用时的含量上限，从而消耗更多 $Ca(OH)_2$ 晶粒的数量；在形态上，纳米 Fe_2O_3 与 C-F-H 凝胶可以填充 C-S-H 凝胶内部及混凝土内部的空隙，改善混凝土内部的微观结构，使混凝土基体更加致密，提高混凝土的力学性能，从而进一步增强混凝土的力学性能。

参考文献：

[1]　陈宗平，周济，陈宇良，等. 珊瑚粗骨料海水混凝土力学性能试验研究[J]. 应用力学学报，2020，37(5)：1999-2006.
CHEN Zongping, ZHOU Ji, CHEN Yuliang, et al. Experimental study on mechanical properties of coral coarse aggregate seawater concrete[J]. Chinese journal of applied mechanics, 2020, 37(5): 1999-2006(in Chinese).

[2]　喻建伟，张朝阳，孔祥明，等. 内掺硅烷乳液憎水剂对混凝土性能的影响[J]. 硅酸盐学报，2021，49(2)：372-380.
YU Jianwei, ZHANG Chaoyang, KONG Xiangming, et al. Influence of silane emulsion hydrophobic agent on concrete properties[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(2): 372-380(in Chinese).

[3]　王振山，李浩炜，吴波，等. 玄武岩纤维混凝土的耐碱腐蚀性及力学性能试验研究[J]. 应用力学学报，2019，36(5)：1088-1095.
WANG Zhenshan, LI Haowei, WU Bo, et al. Experimental research on durability and mechanical properties of basalt fiber reinforced concrete in sodium hydroxide environment[J]. Chinese journal of applied mechanics, 2019, 36(5): 1088-1095(in Chinese).

[4]　张粉芹，王海波，王起才. 掺合料和引气剂对混凝土孔结构与性能影响的研究[J]. 水力发电学报，2010，29(1)：180-185.
ZHANG Fenqin, WANG Haibo, WANG Qicai. Study on effects of mineral admixture and air-entraining agent on the pore structure and performance of concrete[J]. Journal of hydroelectric engineering, 2010, 29(1): 180-185(in Chinese).

[5]　邢蓉. 纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 掺量对混凝土性能的影响[J]. 人民黄河，2020，42(1)：131-134.
XING Rong. Effects of dosage of nano-SiO_2 and nano-Fe_2O_3 on the performance of concrete[J]. Yellow River, 2020, 42(1): 131-134(in Chinese).

[6]　JOSHAGHANI A, BALAPOUR M, MASHHADIAN M, et al. Effects of nano-TiO_2, nano-Al_2O_3, and nano-Fe_2O_3 on rheology, mechanical and durability properties of self-consolidating concrete (SCC): An experimental study[J]. Construction and building materials, 2020, 245: 118444.

[7]　SIANG NG D, PAUL S C, ANGGRAINI V, et al. Influence of SiO_2, TiO_2 and Fe_2O_3 nanoparticles on the properties of fly ash blended cement mortars[J]. Construction and building materials, 2020, 258: 119627.

[8]　高国华，黄卫东，李传海. 纳米 SiO_2 增强骨料裹浆对混凝土抗冻性能的改善[J]. 建筑材料学报，2021，24(1)：45-53.
GAO Guohua, HUANG Weidong, LI Chuanhai. Improvement of frost resistance for concrete by coating aggregate with nano-SiO_2[J].

Journal of building materials,2021,24(1):45-53(in Chinese).

[9] 袁连旺. 纳米 SiO_2 改性混凝土的抗氯离子渗透和抗冻性能研究[D]. 济南:济南大学,2017.

[10] 徐晶,王彬彬,赵思晨. 纳米改性混凝土界面过渡区的多尺度表征[J]. 建筑材料学报,2017,20(1):7-11.
XU Jing,WANG Binbin,ZHAO Sichen. Multi-scalecharacterization of interfacial transition zone in nano-modified concrete[J]. Journal of building materials,2017,20(1):7-11(in Chinese).

[11] 黄政宇,曹方良. 纳米材料对超高性能混凝土性能的影响[J]. 材料导报,2012,26(18):136-141.
HUANG Zhengyu,CAO Fangliang. Effects of nano-materials on the performance of UHPC[J]. Materials review,2012,26(18):136-141(in Chinese).

[12] GUO F,LI H F. Influence of nanomaterials on physical mechanics and durability of concrete composite piers[J]. Integrated ferroelectrics,2021,216(1):108-121.

[13] LI H,XIAO H G,OU J P. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials[J]. Cement and concrete research,2004,34(3):435-438.

[14] HEIKAL M. Characteristics,textural properties and fire resistance of cement pastes containing Fe_2O_3 nano-particles[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry,2016,126(3):1077-1087.

[15] KAWASHIMA S,SEO J W T,CORR D,et al. Dispersion of $CaCO_3$ nanoparticles by sonication and surfactant treatment for application in fly ash-cement systems[J]. Materials and structures,2014,47(6):1011-1023.

[16] 李惠,欧进萍. 智能混凝土与结构[J]. 工程力学,2007,24(增刊2):45-61.
LI Hui,OU Jinping. Smart concrete and structures[J]. Engineering mechanics,2007,24(S2):45-61(in Chinese).

[17] 李固华,高波. 纳米微粉 SiO_2 和 $CaCO_3$ 对混凝土性能影响[J]. 铁道学报,2006,28(1):131-136.
LI Guhua,GAO Bo. Effect of level SiO_2 and level $CaCO_3$ on concrete performance[J]. Journal of the China Railway Society,2006,28(1):131-136(in Chinese).

[18] 侯学彪,黄丹,王委. 掺纳米 SiO_2 高性能混凝土研究进展[J]. 混凝土,2013(3):5-9.
HOU Xuebiao,HUANG Dan,WANG Wei. Recent progress on high performance concrete with nano-SiO_2 particles[J]. Concrete,2013(3):5-9(in Chinese).

[19] 张伟. 纳米 SiO_2 改性补偿收缩混凝土侵蚀试验研究[D]. 淮南:安徽理工大学,2014.

[20] 梁圣,崔宏志,徐丹玥. 纳米 SiO_2 改性轻骨料混凝土性能[J]. 复合材料学报,2019,36(2):498-505.
LIANG Sheng,CUI Hongzhi,XU Danyue. Properties of nano-SiO_2 modified lightweight aggregate concrete[J]. Acta materiae compositae Sinica,2019,36(2):498-505(in Chinese).

[21] KAWASHIMA S,HOU P K,CORR D J,et al. Modification of cement-based materials with nanoparticles[J]. Cement and concrete composites,2013,36:8-15.

[22] SANCHEZ F,SOBOLEV K. Nanotechnology in concrete – a review[J]. Construction and building materials,2010,24(11):2060-2071.

[23] 张县云,宋学锋,高瑞. 纳米硅溶胶对水泥砂浆力学性能的影响及其作用机理初探[J]. 硅酸盐通报,2014,33(3):589-592.
ZHANG Xianyun,SONG Xuefeng,GAO Rui. Effect ofnano-silica sol on mechanical properties of cement mortar and the action mechanism[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2014,33(3):589-592(in Chinese).

[24] 徐晶,王先志. 纳米二氧化硅对混凝土界面过渡区的改性机制及其多尺度模型[J]. 硅酸盐学报,2018,46(8):1053-1058.
XU Jing,WANG Xianzhi. Effect of nano-silica modification on interfacial transition zone in concrete and its multiscale modelling[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2018,46(8):1053-1058(in Chinese).

[25] 张鹏,李清富,韩菊红,等. 纳米粒子和钢纤维增强混凝土断裂能研究[J]. 水力发电学报,2018,37(9):103-110.
ZHANG Peng,LI Qingfu,HAN Juhong,et al. Experimental study on fracture energy of fiber and nano-particle reinforced concrete[J]. Journal of hydroelectric engineering,2018,37(9):103-110(in Chinese).

(编辑 张璐)